

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-213337
(43)Date of publication of application : 15.08.1997

(51)Int.Cl.

H01M 4/62

(21)Application number : 08-042063

(71)Applicant : NIPPON ZEON CO LTD

(22)Date of filing : 05.02.1996

(72)Inventor : MAEDA KOICHIRO

(54) BINDER FOR BATTERY, BINDER COMPOSITION, ELECTRODE AND BATTERY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a battery having stable performance by increasing an initial capacity, reducing a capacity decrease and decreasing chipping and crack ing in an electrode surface fixing an active material.

SOLUTION: A polyvinylidene fluoride system polymer (for instance, polyvinylidene fluoride) and a rubber polymer (for instance, polymer obtained as a latex particle by copolymerizing 40 pts.wt. styrene, 30 pts.wt. butadiene, 20 pts.wt. meacrylic acid methyl, 5 pts.wt. acrylonitrile, 5 pts.wt. itaconic acid) are fused or dispersed in a polarity organic solvent (for instance, N-methyl pyrrolidone), a battery binder composition is formed, active material (for instance, LiCo2 of positive electrode active material, carbon of negative electrode active material) is compounded therein, obtained slurry is applied to an electrode base unit, the solvent is removed, an electrode is formed, so as to manufacture a battery.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-213337

(43) 公開日 平成9年(1997)8月15日

(51) Int. CL⁶

H 0 1 M 4/62

識別記号

庁内整理番号

F I

H 0 1 M 4/62

技術表示箇所

Z

審査請求 未請求 請求項の数6 F D (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平8-42063

(22) 出願日 平成8年(1996)2月5日

(71) 出願人 000229117

日本ゼオン株式会社

東京都千代田区丸の内2丁目6番1号

(72) 発明者 前田 耕一郎

神奈川県川崎市川崎区夜光1-2-1 日

本ゼオン株式会社総合開発センター内

(54) 【発明の名称】 電池用バインダー、バインダー組成物、電極、および電池

(57) 【要約】

【課題】 初期容量が大きく、容量低下が少なく、さらに活物質を固定した電極表面にひびが入ったり、欠けたりすることな少ないために性能が安定した電池を提供する。

【解決手段】 ポリビニリデンフルオライド系重合体（例えば、ポリビニリデンフルオライド）とゴム質重合体（例えば、スチレン40重量部、ブタジエン30重量部、メアクリル酸メチル20重量部、アクリロニトリル5重量部、イタコン酸5重量部を共重合してラテックス粒子として得られたポリマー）を極性有機溶媒（例えば、N-メチルピロリドン）溶解、または分散させてなる電池用バインダー組成物に活物質（例えば、負極活物質である炭素、正極活物質であるLiCo₂）を配合したスラリーを電極基体に塗布、溶媒除去して電極とし、電池を製造する。

(2)

特開平 9-213337

1

2

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 ポリビニリデンフルオライド系重合体とゴム質重合体からなる電池用バインダー。

【請求項 2】 ゴム質重合体が極性ゴム質重合体である請求項 1 記載の電池用バインダー。

【請求項 3】 ゴム質重合体が芳香族ビニル・共役ジェン系重合体である請求項 1 または 2 記載の電池用バインダー。

【請求項 4】 請求項 1、2、または 3 記載の電池用バインダーと溶媒からなるバインダー。

【請求項 5】 請求項 1、2、または 3 記載の電池用バインダーによって活物質を固定した電極。

【請求項 6】 請求項 5 記載の電極を用いた電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は電池用バインダー組成物、それを用いた電極、および電池に関し、さらに詳しくは、電池の容量が大きく、充放電を繰り返しても劣化の少ない電池用バインダー組成物、それを用いた電極、および電池に関する。

【0002】

【従来の技術】 電池用バインダーは、電極基体表面上と接合し、バインダー構造中に活物質が固定された状態にすることにより、電極表面に活物質を固定する。電池の容量は、活物質の種類、量、電解液の種類、量などの複数の要因によって決められるが、バインダーが充分量の活物質を電極に固定できないと初期容量の大きな電池が得られず、また、充放電を繰り返すことなどによって電極から活物質が脱落するに従って電池の容量は低下する。

【0003】 電池用バインダーは、通常、バインダーとなる重合体を溶媒に溶解または分散したバインダー組成物に活物質を分散させて、電極基体表面に塗布し、溶媒を揮発させることにより、電極表面に活物質を固定する。

【0004】 バインダー組成物には、有機溶媒系バインダー組成物と水系バインダー組成物の二種類があり、有機溶媒系バインダー組成物としては、通常、ポリビニリデンフルオライドなどのポリビニリデンフルオライド系重合体を N-メチルピロリドンなどの有機溶媒に溶解したものが用いられる（例えば、特開平 4-249860 号公報、特開平 7-201315 号公報、特開平 7-201316 号公報など）。この有機溶媒系バインダー組成物に活物質を分散させたスラリーを電極基体に塗布して、有機溶媒を除去して製造した電極を用いると電池の初期容量を大きくすることができるが、この電極を用いた電池で充放電を繰り返すと電極に固定された活物質が脱落しやすいという問題がある。極性基を有するモノマーを共重合することにより極性を導入することにより活物質が電極基体から脱落しにくいように改良した場

合（例えば、特開平 7-201315 号公報、特開平 7-201316 号公報など）においても、ポリビニリデンフルオライド系重合体からなるバインダーでは改良効果が小さく、また、電解液に膨潤して強度が低下しやすくなるためなどにより、脱落を十分に抑制できなかった。

【0005】 水系バインダー組成物としては、界面活性剤を用いた乳化重合法により水を溶媒として製造されたスチレン・ブタジエン共重合ゴムのラテックスの水分散液に、増粘剤としてカルボキシメチルセルロースなどを添加したものが用いられている（例えば、特開平 4-342966 号公報、特開平 5-21068 号公報、特開平 5-74461 号公報など）。この水系バインダー組成物に活物質を分散させたスラリーを電極基体に塗布して、水分を除去して製造した電極を用いると、活物質が脱落しにくくなるため、充放電を繰り返しても電極から活物質が脱落しにくい。容量の大きな電池は得られなかった。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の目的は、電池の容量を大きくでき、充放電を繰り返しても劣化の少ない電池用バインダー組成物、それを用いて活物質を固定した電極、および電池を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、鋭意努力の結果、ポリビニリデンフルオライド系重合体にゴム質重合体を配合した組成物がバインダーとして活物質を脱落させにくいことを見出し、本発明を完成させるに至った。

【0008】 かくして、本発明によれば、ポリビニリデンフルオライド系重合体とゴム質重合体からなる電池用バインダー、該電池用バインダーと溶媒からなるバインダー、該電池用バインダーによって活物質を固定した電極、および該電極を用いた電池が提供される。

【0009】

【発明の実施の形態】

（ポリビニリデンフルオライド系重合体） 本発明で用いるポリビニリデンフルオライド系重合体は、ビニリデンフルオライドに由来する繰り返し構造単位を 50 重量%以上、好ましくは 80 重量%以上、より好ましくは 90 重量%以上、通常の場合は 100 重量%が最も好ましい。ビニリデンフルオライドに由来する繰り返し構造単位が少なすぎると、柔軟性が不足するか、耐溶剤性が低く、活物質を十分に固定し、脱落させずに維持させることが困難になる。

【0010】 必要に応じて、活物質を十分に固定し、脱落させずに保持できる範囲で、ビニリデンフルオライドと共重合可能なモノマーを用いて共重合体としてもよい。そのようなモノマーとしては、エチレン性不飽和単体が挙げられ、例えば、スチレン、 α -メチルスチ

(3)

特開平9-213337

3

レン、ビニルトルエン、p-1-ブチルスチレン、クロ
ロステレンなどの芳香族ビニル系単量体；（メタ）ア
クリル酸メチル、（メタ）アクリル酸エチル、（メタ）
アクリル酸プロピル、（メタ）アクリル酸ブチル、（メ
タ）アクリル酸イソブチル、（メタ）アクリル酸2-エ
チルヘキシルなどの（メタ）アクリル酸エステル系単
量体；（メタ）アクリルアミド、N-メチロール（メ
タ）アクリルアミド、N-ブトキシメチル（メタ）ア
クリルアミドなどの（メタ）アクリルアミド系単量体；

（メタ）アクリル酸グリンジル、アリルグリンジルエ
テルなどのグリンジル基含有単量体；（メタ）アクリ
ロニトリルなどの（メタ）アクリロニトリル系単量体；
アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、フマル酸、
イタコン酸などのカルボキシル基含有単量体；スチレ
ンスルホン酸ソーダ、アクリルアミドメチルプロパンス
ルホン酸などのスルホン酸基含有単量体；メタクリル
ジメチルアミノエチル、メタクリル酸ジエチルアミノエ
チルなどのアミノ基含有単量体；などが挙げられる。

これらの大半は極性を有する単量体であるが、バイン
ダーが接着性に優れたものにするために、ポリビニリ
デンフルオリド系重合体を共重合体とする場合のコモノ
マーとしては、極性を有する単量体を用いるのが好ま
しい。その場合、コモノマーに由来する繰返し構造単
位が50重量%以下、好ましくは20重量%以下、より
好ましくは10重量%以下になるように共重合する。コ
モノマー由来の繰返し構造単位が多すぎると、ビニリ
デンフルオリド由来繰返し構造単位が少なくなりず
ぎ、耐溶剤性が低く、充放電による体積変化によって活
物質が電極基体から脱落しやすくなるという問題を生じ
る。

【0011】本発明のポリビニリデンフルオリド系重
合体は、水性溶媒や有機溶媒中で、過硫酸塩、過リン酸
塩などを重合開始剤として用いて、重合温度40～14
0℃、重合圧力1.4～14MPa、重合開始剤、乳化
剤、連鎖移動剤を用いて共重合して得ることができる。
なお、重合度が好ましくは500以上、より好ましくは
800以上、かつ好ましくは3000以下、より好まし
くは2000以下にする。重合度が小さすぎるとバイン
ダーとして強度が不足し、大きすぎると粘度が高くなり
すぎ、バインダー組成物を塗布するのが困難になる。

【0012】（ゴム質重合体）本発明においては、バイン
ダーをより柔軟性に優れたものにするために、ポリビ
ニリデンフルオリド系重合体にゴム質重合体を配合し
てバインダーとする。ゴム質重合体は、特に限定されな
いが、バインダーとして、活物質との密着性に優れ、電
極基体と活物質の接着に優れる点で極性を有するゴム質
重合体が好ましい。

【0013】極性ゴム質重合体は、極性を有する単量体
（以下、極性単量体という）に由来する繰返し構造単
位を好ましくは5重量%以上、より好ましくは10重量

4

%以上、特に好ましくは30重量%以上、100重量%
以下含有するゴム質重合体である。極性単量体由来繰
返し構造単位が少ないと極性が小さく、活物質が電極基
体から剥離しやすいという問題を生じる場合があり、ま
た、有機溶媒に分散しにくくなる。極性単量体として
は、（メタ）アクリロニトリル、クロトンニトリル、ア
リルニトリルなどのエチレン性ニトリル化合物；メチ
ル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレ
ート、ブチル（メタ）アクリレート、（メタ）アクリル
ニトリル、ヒドロキシエチル（メタ）アクリレートなどの
エチレン性不飽和カルボン酸エステル；アクリル酸、
メタクリル酸、イタコン酸、フマル酸、マレイン酸な
どのエチレン性不飽和カルボン酸；無水マレイン酸な
どのエチレン性不飽和カルボン酸無水物；などを使用
することができる。特に、イタコン酸、フマル酸、マレ
イン酸などのジカルボン酸や無水マレイン酸などのジカル
ボン酸無水物などが電極の接着強度を高める点で好まし
い。

【0014】また、強度と柔軟性のバランスがよいこと
から、極性ゴム質重合体は、芳香族ビニル・共役ジエン
系重合体であることが好ましい。この好ましい芳香族ビ
ニル・共役ジエン系重合体は、上記の極性単量体に由来
する繰返し構造単位が5重量%以上、好ましくは10
重量%以上、より好ましくは30重量%以上、かつ好ま
しくは50重量%以下、より好ましくは40重量%以
下、特に好ましくは35重量%以下、スチレン、 α -メ
チルスチレン、ビニルトルエン、p-1-ブチルスチレ
ンなどの芳香族ビニル系単量体に由来する繰返し構造
単位が好ましくは15重量%以上、より好ましくは20
重量%以上、特に好ましくは25重量%以上、かつ好ま
しくは50重量%以下、より好ましくは45重量%以
下、特に好ましくは40重量%以下、1,3-ブタジ
エン、イソブレン、2,3-ジメチル-1,3-ブタジ
エン、1,3-ペンタジエンなどの共役ジエン系単量体に
由来する繰返し構造単位が好ましくは15重量%以
上、より好ましくは20重量%以上、特に好ましくは3
0重量%以上、かつ好ましくは80重量%以下、より好
ましくは50重量%以下、特に好ましくは40重量%以
下である。極性単量体が多すぎると芳香族ビニル・共役
ジエン系重合体の特性があらわれにくく、柔軟性に劣
る。芳香族ビニル系単量体が多すぎると強度が不足し、芳香族ビニル系単
量体が多すぎると共役ジエン系単量体が多すぎると柔軟
性が不足する。強度が不足すると充放電による活物質の
膨潤・収縮という体積変化のために活物質が電極基体か
ら脱落しやすくなる。柔軟性が不足すると電極が薄いために
電池を組み立てる際などに電極のわずかな変形によっ
てもバインダーが電極基体から剥離しやすくなり、活物質
が電極基体から脱落しやすい。

【0015】本発明に用いるゴム質重合体の製造方法は

(4)

特開平9-213337

5

6

特に限定されず、極性ゴム質重合体である芳香族ビニル・共役ジエン系重合体の場合も、溶液重合でも乳化重合でもよいが、通常、簡便であることから、乳化重合によりラテックス粒子として重合される。乳化重合をする場合、一般には、単量体混合物100重量部を水を主成分とする分散媒60重量部以上、好ましくは100重量部以上、かつ300重量部以下、好ましくは200重量部に分散させ、乳化剤1重量部以上、好ましくは2重量部以上、かつ10重量部以下、好ましくは7重量部以下、重合開始剤0.1重量部以上、好ましくは0.2重量部以上、かつ1重量部以下、好ましくは0.6重量部以下、さらに必要量の分子重量調節剤を加えて、温度30℃以上、好ましくは50℃以上、かつ100℃以下、好ましくは90℃以下で攪拌しながら重合する。単量体全部を予め分散媒に分散させた後に重合するバッチ方式、単量体の一部を重合させた後に残りの単量体を連続的に分散媒に添加して重合するセミバッチ方式、単量体を連続的に分散媒に添加して重合する連続方式のいずれで重合してもよい。乳化剤としては、ポリオキシエチレンアルキルフェノールエーテル類、ポリオキシエチレンオキシド・ポリブロピレンオキシド共重合体などの非イオン性乳化剤；アルキルスルホネート類、アルキルアリルスルホネート類、アルキルスルフェート類、アルキルスルホサクシネート類、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテルサルキューエート類などのアニオン性乳化剤が挙げられる。重合開始剤としては、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウムなどの過硫酸塩；過酸化水素、ベンゾイルパーオキシド、クメンパーオキシド、第三ブチルヒドロパーオキシドなどの過酸化物；などを用い、必要に応じて重亜硫酸ソーダ、アスコルビン酸などの還元剤；燐酸二ナトリウムなどの重合助剤を併用してもよい。

【0016】なお、乳化重合で極性ゴム質重合体である芳香族ビニル・共役ジエン系重合体を得た場合、ラテックス粒子として得られたポリマーの粒子径は0.01μm以上、好ましくは0.05μm以上、より好ましくは0.10μm以上、かつ10μm以下、好ましくは1μm以下、より好ましくは0.5μm以下である。また、溶液重合で極性ゴム質重合体である芳香族ビニル・共役ジエン系重合体を得た場合、テトラヒドロフランを溶媒とするゲル・パーミエーション・クロマトグラフィによるポリスチレン換算値で重量平均分子量20,000以上、好ましくは30,000以上、より好ましくは50,000以上、かつ1,000,000以下、好ましくは800,000以下、より好ましくは500,000以下である。粒径や分子量が小さすぎると接着性に劣り、電極基体から活物質が脱落しやすくなり、大きすぎると重合が困難である。

【0017】（電池用バインダー）本発明の電池用バインダーは、ポリビニリデンフルオライド系重合体100

重量部に対して、ゴム質重合体5重量部以上、好ましくは20重量部以上、より好ましくは40重量部以上、かつ100重量部以下、好ましくは90重量部以下、より好ましくは80重量部以下配合したものである。ゴム質重合体が少なすぎると柔軟性がないため、わずかな電極の歪みなどでバインダーが電極基体から剥離しやすく、電極表面の活物質層が割れたり、欠けたりすることがある。逆に多すぎると強度が不足し、充放電による活物質の体積変化により活物質が脱落しやすくなる。

【0018】（電池用バインダー組成物）本発明の電池用バインダー組成物は、電池用バインダーの溶液または分散液であるが、通常は簡便であることから、予めバインダーを調製することなく、ポリビニリデンフルオライド系重合体、ゴム質重合体、その他の任意成分を一つの溶媒に溶解または分散させてバインダー組成物を調製する。

【0019】溶媒は、ポリビニリデンフルオライド系重合体とゴム質重合体を溶解、または分散できるものであれば、特に限定されない。特に、ゴム質重合体を極性ゴム質重合体にするにより、ポリビニリデンフルオライド系重合体がよく溶解、または分散できるN-メチルピロリドン、ジメチルフルオライドなどの極性有機溶媒に、ゴム質重合体も分散させることができる。なお、通常、ポリビニリデンフルオライドが溶解しないアセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなどのケトン類；テトラヒドロフラン、ルルフルールなどのフラン類；酢酸エチル、酢酸メチルなどのエステル類；アセトニトリル、プロピオニトリルなどのニトリル類；などについても、ポリビニリデンフルオライド系重合体で使用したモノマーの種類、量によっては可溶となり、これらの溶媒も、ゴム質重合体が溶解、分散できる限りは使用できる。

【0020】溶媒量も特に限定されないが、通常、バインダー100重量部に溶媒を好ましくは400重量部以上、より好ましくは500重量部以上、特に好ましくは800重量部以上、かつ好ましくは10,000重量部以下、より好ましくは5,000重量部以下、特に好ましくは2,000重量部以下にする。多すぎても少なすぎてもバインダー組成物を塗布するのが困難になる。

【0021】（電極）本発明の電極は、電池用バインダー組成物に活物質を配合してスラリーを調製し、電極基体に塗布し、溶媒を除去することにより、電極基体表面に形成されたバインダーのマトリックス中に活物質を固定することにより得られる。

【0022】本発明で用いる活物質は、活物質として機能する限り特に限定されず、通常は、負極活物質として炭素を用い、正極活物質としてモリブデン、バナジウム、チタン、ニオブなどの酸化物、硫化物、セレン化合物などのほか、リチウムマンガニ酸化物、リチウムコバルト酸化物、リチウムニッケル酸化物、リチウム鉄酸化物

(5)

特開平9-213337

7

などのリチウム含有複酸化物などが用いられる。固定する活物質としては、バインダーマトリックス中に特にしっかりと固定され、電池の電極としての使用中に脱落しにくいことから、炭素が好ましい。

【0023】本発明に用いるスラリーの活物質量も特に限定されないが、電池用バインダーに対して、重量基準で好ましくは5倍以上、より好ましくは7倍以上、かつ1000倍以下、より好ましくは100倍以下になるよう電池用バインダー組成物に活物質を配合したものである。活物質量が少なすぎると活物質を固定したバインダー層表面に不活性な部分が多くなり、電極としての機能が不十分となることがあり、活物質が多すぎると活物質が電極基体十分に固定されずに脱落しやすくなる。なお、スラリーは、溶媒を追加して、塗布しやすい濃度にして使用する。

【0024】本発明に用いる電極基体は導電性材料からなるものであれば特に限定されないが、一般には鉄、銅、アルミニウムなどの金属製のものを用いる。形状も特に限定されないが、電極表面積が大きいものが好ましいことから、通常、厚さ0.05～0.5mm程度のシートを用いる。

【0025】スラリーを塗布する方法は特に限定されない。例えば、浸漬、ハケ塗りなどによって塗布される。塗布する量は、有機溶媒を除去した後に形成される活物質を固定したバインダー層の厚さが好ましくは0.1mm以上、より好ましくは0.5mm以上、好ましくは5mm以下、より好ましくは2mm以下になるようにする。有機溶媒を除去する方法も特に限定されないが、通常は、応力集中が起こってバインダー層に亀裂がはいったり、電極基体から剥離したりしない程度の速度範囲で、できるだけ早く有機溶媒が揮発するように、減圧の程度、加熱の程度を調整して有機溶媒を除去する。

【0026】（電池）本発明の電池は、正極と負極の少なくとも一方に本発明の電極を用いたものである。この電池は、正極と負極を活物質が固定されている側（本発明の電極においては、バインダー層側）を向かい合わせ、両極の間に電解液を満たした構造を有している。大型の電池の場合には、電極をテープ状のものとし、負極と正極の間にセパレーター・シートを挟みこんで巻回し、電解液を満たしたケース中に浸漬するなどの方法で、また小型電池の場合には、電極を円状のシートにして電解液を満たしたコイン型ケース中に浸漬するなどの方法で電池として使用しやすく、かつ大きな容量のものが得られるようにすることができる。

【0027】電解液も特に限定されず、負極活物質、正極活物質の極類に応じて、電池としての機能を発揮するものを選択すればよい。例えば、電解質として、 LiClO_4 、 LiBF_4 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 LiI 、 LiAlCl_4 、 LiPF_6 、 NaClO_4 、 NaBF_4 、 NaI 、 $(n\text{-Bu})_4\text{NClO}_4$ などが例示され、溶媒として、

8

エーテル類、ケトン類、ラクトン類、ニトリル類、アミン類、アミド類、硫黄化合物類、塩素化炭化水素類、エステル類、カーボネート類、ニトロ化合物類、リン酸エステル系化合物類、スルホラン系化合物類などが例示され、一般には、エチレンカーボネートやジエチルカーボネートなどが広く使用されている。

【0028】（態様）本発明の態様としては、（1）ポリビニリデンフルオライド系重合体とゴム質重合体からなる電池用バインダー、（2）ゴム質重合体が極性ゴム質重合体である（1）記載の電池用バインダー、（3）ゴム質重合体が極性基を有する単量体由来する繰り返し構造単位を5～100重量%含有するものである（1）または（2）記載の電池用バインダー、

（4）ゴム質重合体が芳香族ビニル・共役ジエン系重合体である（1）～（3）のいずれかに記載の電池用バインダー、（5）ゴム質重合体が、極性基を有する単量体由来する繰り返し構造単位が5～50重量%、芳香族ビニル系単量体由来する繰り返し構造単位が15～50重量%、共役ジエン系単量体由来する繰り返し構造単位が15～80重量%含有するものである（1）～（4）のいずれかに記載の電池用バインダー、

（6）ゴム質重合体が粒子径0.01～10 μm のラテックス粒子である（1）～（5）のいずれかに記載の電池用バインダー、（7）ゴム質重合体がアトラヒドロフランを溶媒とするゲル・パーミエーション・クロマトグラフィによるポリスチレン換算値で重量平均分子量20,000～1,000,000である（1）～（5）のいずれかに記載の電池用バインダー、（8）

ポリビニリデンフルオライド系重合体がビニリデンフルオライドに由来する繰り返し構造単位を50～100重量%含有している（1）～（7）のいずれかに記載の電池用バインダー、（9）ポリビニリデンフルオライド系重合体の重合度が500～3,000である（1）～（8）のいずれかに記載の電池用バインダー、（10）

ポリビニリデンフルオライド系重合体100重量部に対して、ゴム質重合体5～100重量部配合したものである（1）～（9）のいずれかに記載の電池用バインダー、（11）溶媒と（1）～（10）のいずれかに記載の電池用バインダーからなる電池用バインダー組成物、（12）電池用バインダー100重量部に溶媒を400～10,000重量部加えたものである（11）記載の電池用バインダー組成物、（13）（1）～（10）のいずれかに記載の電池用バインダーによって活物質を固定した電極、（14）電池用バインダーに対して、重量基準で好ましくは5～1000倍の活物質を固定した（13）記載の電極、（15）（1）～（10）のいずれかに記載の電池用バインダー組成物に活物質を均一に分散させ、電極基体に塗布し、溶媒を除去した電極、（16）（13）～（15）のいずれかに記載の電極を正極、負極の少なくとも一方に用いた電

(6)

特開平9-213337

9

10

池、などが例示される。

【0029】

【実施例】以下に、参考例、実施例、比較例を挙げて、本発明を具体的に説明する。

【0030】参考例1

水1リットルにスチレン400g、ブタジエン300g、メタクリル酸メチル200g、アクリロニトリル50g、イタコン酸50g、ラウリル硫酸アンモニウム4g、重炭酸ナトリウム10gを加えて攪拌し、モノマーエマルジョンを調製した。

【0031】水3.4リットル、エチレンジアミン四酢酸10g、ラウリル硫酸アンモニウム10g、過硫酸カリウム20gと上記モノマーエマルジョンの10重量%を加え、攪拌しながら80℃に加熱して、1時間反応させ、過硫酸カリウム80gを水200mlとともに加えた後、残りのモノマーを4時間に渡って連続的に等速度で添加し、さらに4時間反応させた。残留していたモノマーを減圧して除去し、水酸化リチウムでpHを7に調整した。なお、転化率は約99%であった。

【0032】得られたラテックス分散液250mlに2000gのN-メチルピロリドンを加え、エバポレーターを用いて水分を除去してラテックス粒子有機溶媒分散液を得た。このラテックス粒子有機溶媒分散液は固形分濃度9.3重量%、水分約180ppm、ラテックス粒子の平均粒子径は0.18μmであった。

【0033】参考例2

スチレン400g、ブタジエン300g、メタクリル酸メチル200g、アクリロニトリル50g、イタコン酸50gの代わりに、スチレン500g、ブタジエン250g、メタクリル酸メチル150g、アクリロニトリル100gを用いる以外は実施例1と同様にしてラテックス粒子有機溶媒分散液を得た。このラテックス粒子有機溶媒分散液は固形分濃度7.0重量%、水分約200ppm、ラテックス粒子の平均粒子径は0.18μmであった。

【0034】参考例3

スチレン400g、ブタジエン300g、メタクリル酸メチル200g、アクリロニトリル50g、イタコン酸50gの代わりに、スチレン350g、ブタジエン200g、メタクリル酸メチル200g、アクリロニトリル100g、イタコン酸100g、フマル酸50gを用いる以外は実施例1と同様にしてラテックス粒子有機溶媒分散液を得た。このラテックス粒子有機溶媒分散液は固形分濃度4.0重量%、水分180ppm、ラテックス粒子の平均粒子径は0.18μmであった。

【0035】実施例1

N-メチルピロリドン30重量部にポリビニリデンフルオライド(重合度約1000)5重量部と参考例1で得たラテックス粒子有機溶媒分散液を固形分量が3重量部になるように加えて、本発明のバインダー組成物を得

た。

【0036】このバインダー組成物に組成物中の固形分量8重量部に対して負極活物質であるカーボン(関西熱学製、NG-12L)100重量部を加え、粘度が約7000cpsになるようにN-メチルピロリドンを加えて、スラリーを調製し、厚さ0.1mmの銅箔上に塗布し、130℃に5時間保持して乾燥し、ロールプレスにより厚さが0.5mm均一の活物質を固定したバインダー層を形成して本発明の電極(負極)とした。

【0037】また、同じバインダー組成物に組成物中の固形分量4重量部に対して、正極活物質であるLiCoO₂90重量部とアセチレンブラック(電気化学工業製、デンカブラック)10重量部を加え、粘度が約7000cpsになるようにN-メチルピロリドンを加えて、スラリーを調製し、厚さ0.05mmのアルミ箔上に塗布し、130℃に5時間保持して乾燥し、ロールプレスにより厚さが0.5mm均一の活物質を固定したバインダー層を形成して電極(正極)を製造した。

【0038】負極と正極の両電極をテフロン板上で、筒状の刃を用いて直径15mmの円形に切り抜いた。バインダーによって固定化された活物質層の切断部で、ひび割れや欠けなどは認められなかった。

【0039】この両電極を直径16mm、厚さ50μmの円形のポリプロピレン製微多孔膜(繊維不織布)からなるセパレーターを介在させて、互いにバインダーで固定化した活物質層を対向させて、ポリプロピレン製パッキンを配置したステンレス鋼製の外装容器中(直径20mm、高さ1.8mm、ステンレス鋼厚さ0.2mmの底面が一つだけある円筒状容器)に収納した。容器の中に、エチレンカーボネートとジエチルカーボネートを容積比で1:1に混合した溶媒にLiPF₆を1mol/リットルの濃度に溶解した電解液を空気が残らないように注入して、厚さ0.2mmのステンレス鋼のキャップをかぶせて、ポリプロピレン製パッキンを介して外装容器とキャップを固定し、それぞれキャップに銅箔が、容器底面にアルミ箔が接触するように内容物を封止して、直径20mm、厚さ2.0mmのコイン型電池を製造した。

【0040】この電池に、定電流法(電流密度:1.0mA/cm²)で4.0Vに充電し、3.0Vまで放電する充放電を行い、容量の変化を測定した。1回目の充電での容量は180mAh(100%)であり、50回目の充電では170mAh(約94%に低下)、100回目の充電では160mAh(約89%に低下)であった。

【0041】実施例2

参考例1で得たラテックス粒子有機溶媒分散液の代わりに参考例2で得たラテックス粒子有機溶媒分散液を用いる以外は、実施例1と同様に電極を作製し、電池を得、性能を調べた。

(7)

特開平9-213337

11

【0042】直径15mmの円形に切り抜いた両電極のバインダーによって固定化された活物質層の切断部で、ひび割れや欠けなどは認められなかった。また、1回目の充電での容量は175mAh(100%)であり、50回目の充電では160mAh(約91%に低下)、100回目の充電では155mAh(約89%に低下)であった。

【0043】実施例3

参考例1で得たラテックス粒子有機溶媒分散液の代わりに参考例3で得たラテックス粒子有機溶媒分散液を用いる以外は、実施例1と同様に電極を作製し、電池を得、性能を調べた。

【0044】直径15mmの円形に切り抜いた両電極のバインダーによって固定化された活物質層の切断部で、ひび割れや欠けなどは認められなかった。また、1回目の充電での容量は185mAh(100%)であり、50回目の充電では170mAh(約92%に低下)、100回目の充電では160mAh(約86%に低下)であった。

12

【0045】比較例1

調製したバインダー組成物の代わりにN-メチルピロリドン90重量部にポリビニリデンフルオライド10重量部を加えたバインダー組成物を用いる以外は実施例1と同様に電極を作製し、電池を得、性能を調べた。

【0046】直径15mmの円形に切り抜いた両電極のバインダーによって固定化された活物質層の切断部で、ひび割れが認められ、またかなりの部分で欠けが認められた。また、1回目の充電での容量は180mAhであったが、40回目まで低下したので測定を中止した。

【0047】

【発明の効果】本発明の電池用バインダー組成物を用いて活物質を固定した電極を正極・負極のいずれか一方に用いた電池においては、その電極から活物質が脱落しにくいために容量低下が小さく、初期容量が大きく、さらに活物質を固定した電極表面にひびが入ったり、欠けたりすることな少ないため、性能が安定している。